

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑪ Numéro de dépôt: 81400201.0

⑤① Int. Cl.³: **C 08 F 220/24**

D 06 M 15/38

/(C08F220/24, 220/34, 226/06)

⑫ Date de dépôt: 10.02.81

③① Priorité: 19.02.80 FR 8003566

④③ Date de publication de la demande:
26.08.81 Bulletin 81/34

⑥④ Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Demandeur: **P C U K PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN**
Service Propriété Industrielle Tour Manhattan
F-92087 PARIS LA DEFENSE 2 Cédex 21(FR)

⑦② Inventeur: **Dessaint, André Louis**
17 B rue des Raques
Boulincourt F-60600 Clermont(FR)

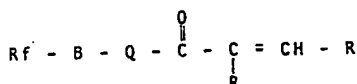
⑦④ Mandataire: **Leboulenger, Jean et al,**
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN Service
Propriété Industrielle Tour Manhattan
F-92087 PARIS LA DEFENSE Cedex 21(FR)

⑤④ Copolymères fluorés, leur application au traitement hydrofuge et oléofuge de substrats divers, et substrats ainsi traités.

⑤⑦ L'invention a pour objet des copolymères fluorés et leur application au traitement hydrofuge et oléofuge de substrats divers.

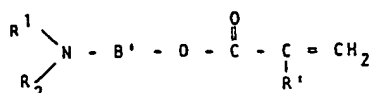
Ces copolymères comprennent en poids :

(a) 35 à 98% d'un ou de monomère(s) de formule :



dans laquelle R_f est un radical perfluoro-alkyle, Q est un atome d'oxygène ou de soufre, B est un enchaînement bivalent lié à Q par un carbone, l'un des symboles R est un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle;

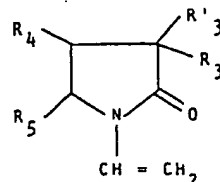
(b) 1 à 15% d'un ou de monomère(s) de formule :



ou R_1 et R_2 , ensemble avec l'atome d'azote, forment un radical hétérocyclique.

(c) 1 à 50% d'un ou de monomère(s) de formule

dans laquelle B' est un radical alkylène, R_1 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, R_2 représente un radical alkyle, hydroxyéthyle ou benzyle, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, hydroxyéthyle ou benzyle,



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 sont des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle ; et éventuellement

(d) jusqu'à 10% d'un autre monomère quelconque.

Ces copolymères sont plus particulièrement destinés à l'hydrofugation et à l'oléofugation du papier et articles similaires.

EP 0 034 527 A1

Copolymères fluorés, leur application au traitement hydrofuge et oléofuge de substrats divers, et substrats ainsi traités.

L'invention a pour objet de nouveaux copolymères fluorés et leur utilisation pour le revêtement et l'imprégnation de substrats divers tels que textiles, cuirs, bois, non-tissés, métaux, béton, et, plus particulièrement, papiers et articles
5 similaires pour les rendre oléophobes et hydrophobes.

Pour obtenir ces propriétés, de nombreux dérivés fluorés ont déjà été proposés. Cependant, si ces dérivés présentent de bonnes propriétés sur textiles et sur cuir, il est nécessaire
10 pour obtenir ces mêmes propriétés sur papiers et articles similaires de les mettre en oeuvre à des doses trop importantes de matière active (en l'occurrence le taux de fluor lié au carbone) pour obtenir des performances économiquement acceptables. Comme produits plus spécialement adaptés aux papiers, il a
15 été proposé dans les brevets français 1 172 664 et 2 022 351 et dans le brevet U.S. 3 907 576 des complexes de chrome. Ces complexes qui confèrent effectivement aux papiers et articles similaires des propriétés oléophobes intéressantes, présentent cependant l'inconvénient d'être colorés en vert et de
20 communiquer cette couleur aux substrats sur lesquels ils sont appliqués, limitant ainsi leur emploi.

Ont été également proposés pour des utilisations papetières, des phosphates de polyfluoroalkyle ou cycloalkyle (brevets
25 français 1 305 612, 1 317 427, 1 388 621, 2 055 551, 2 057 793 et 2 374 327, brevets U.S. 3 083 224 ET 3 817 958, brevet allemand 2 405 042) et des phosphates de polyfluoroalkyle hydroxypropyle (brevet U.S. 3 919 361). Cependant, ces produits qui confèrent aux papiers de bonnes propriétés oléophobes ont
30 par contre le grave défaut de ne leur conférer aucune propriété hydrophobe. De ce fait, les papiers traités avec ces produits n'offrent aucune protection vis-à-vis des produits aqueux. De plus, ces produits n'ont aucun pouvoir de collage

- 2 -

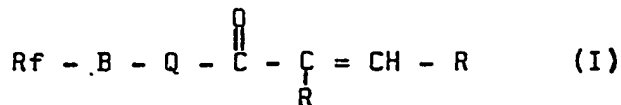
et diminuent même fortement l'efficacité des agents de collage, gênant ainsi l'aptitude à l'écriture et à l'impression.

Ont encore été proposés pour le traitement des papiers et articles similaires, des copolymères d'esters acryliques ou méthacryliques perfluoroaliphatiques et d'esters acryliques ou méthacryliques de dialkylaminoalkyle, salifiés et N-oxydés (brevet U.S. 4 147 851). Cependant, pour conférer de bonnes propriétés oléophobes aux papiers et articles similaires sur lesquels ils sont appliqués, ces copolymères doivent être employés à des doses élevées de matière active. En outre, ils ne confèrent que de très faibles propriétés hydrophobes.

Il a maintenant été trouvé, dans les services de la demande-resse, de nouveaux produits fluorés qui, appliqués sur papiers et articles similaires, leur confèrent à la fois, avec un faible taux de fluor déposé, un excellent taux de collage et de très bonnes propriétés hydrophobes et oléophobes, de façon telle que les papiers et articles similaires traités avec ces produits présentent un véritable "effet barrière" à l'eau et aux solvants organiques, c'est-à-dire s'opposent à la pénétration des liquides d'origine aqueuse ou huileuse, des graisses et de nombreux solvants organiques. Par ailleurs, appliqués sur d'autres substrats très divers tels que ceux cités précédemment, ces nouveaux produits leur confèrent également de très bonnes propriétés oléophobes et hydrophobes.

Les produits selon l'invention sont des copolymères, éventuellement salifiés ou quaternisés, qui comprennent en poids :

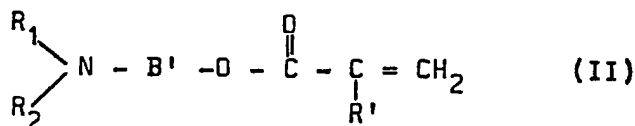
(a) 35 à 98 %, de préférence 69 à 93 %, d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :



- 3 -

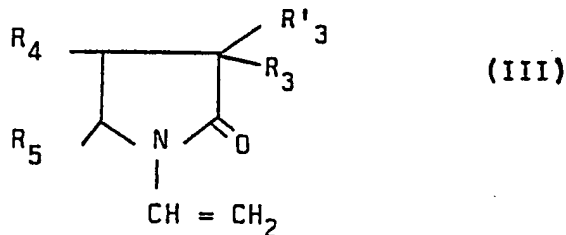
dans laquelle Rf représente un radical perfluoro-alkyle à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone, Q représente un atome d'oxygène ou de soufre, B représente un enchaînement bivalent lié à Q par un carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

(b) 1 à 15 %, de préférence 5 à 11 % et surtout 7 à 10 %, d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



dans laquelle B' représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, R₁ représente un radical alkyle contenant 1 à 18 atomes de carbone, hydroxyéthyle ou benzyle, R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 18 atomes de carbone, hydroxyéthyle ou benzyle ou R₁ et R₂ ensemble avec l'atome d'azote forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1 ;

(c) 1 à 50 %, de préférence 2 à 20 %, d'un ou plusieurs monomères de formule générale :

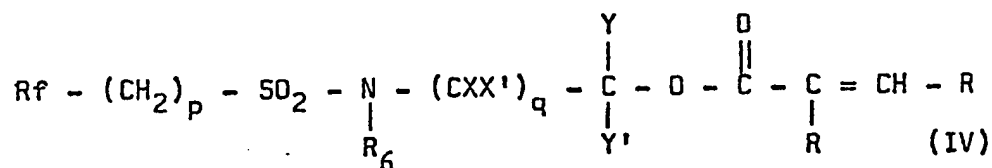


dans laquelle R₃, R'₃, R₄ et R₅ sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical

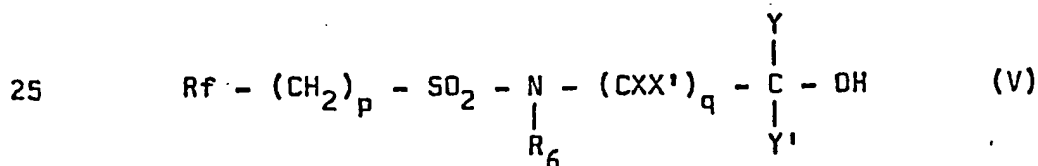
alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ; et éventuellement

(d) jusqu'à 10 %, de préférence moins de 5 %, d'un monomère quelconque autre que les monomères de formules (I), (II) et (III).

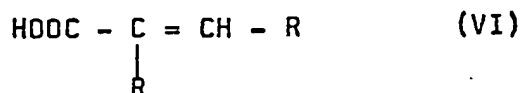
- 5 Comme monomères polyfluorés de formule (I), on préfère ceux répondant à la formule :



- 10 dans laquelle Rf et R ont les mêmes significations que ci-dessus, p représente un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4, q représente un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2, R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 10
- 15 atomes de carbone (de préférence méthyle), cycloalkyle contenant 5 à 12 atomes de carbone, hydroxyalkyle contenant 2 à 4 atomes de carbone ou aryle éventuellement substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, X, X', Y et Y' sont identiques ou différents et représentent chacun
- 20 un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Ces monomères peuvent être préparés suivant des procédés connus, par exemple par estérification des alcools correspondants de formule :

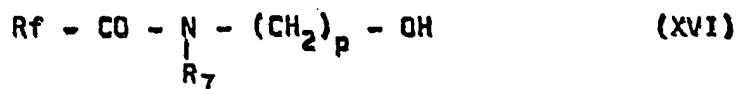
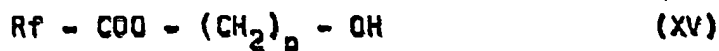
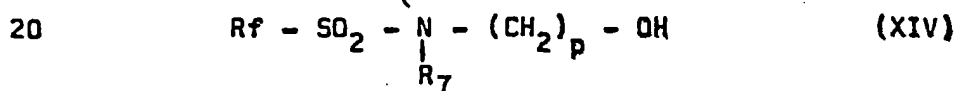
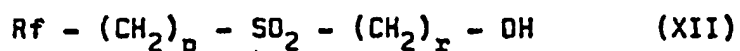
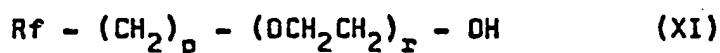
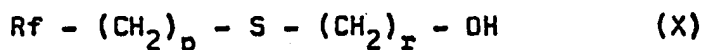
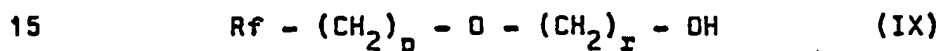
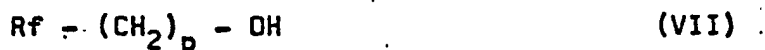


décrits dans le brevet français 2 034 142, au moyen d'un acide alcène-monocarboxylique de formule :



tel que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique, en présence de catalyseurs acides comme l'acide sulfurique ou l'acide p-toluènesulfonique. Au lieu des acides alcène-monocarboxyliques de formule (VI), on peut également utiliser leurs esters, anhydrides ou halogénures. Pour des raisons économiques et pratiques, il s'est avéré particulièrement intéressant d'utiliser un mélange de monomères de formule (IV) présentant des radicaux Rf différents.

10 Comme autres exemples de monomères polyfluorés de formule (I), on peut citer les esters des acides de formule (VI) avec les alcools et les thiols de formules :



25 dans lesquelles Rf et p ont les mêmes significations que ci-dessus, R₇ représente un atome d'hydrogène ou un radical

alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone et r est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence 1 à 4.

Comme exemples de monomères de formule (II),
5 on peut citer plus particulièrement les acrylates et méthacrylates des amino-alcools suivants : diméthylamino-2 éthanol, diéthylamino-2 éthanol, dipropylamino-2 éthanol, di-isobutylamino-2 éthanol, N-tert-butyl amino-2 éthanol, N-tert-butyl N-méthylamino-2 éthanol, morpholino-2 éthanol, N-méthyl
10 N-dodécylamino-2 éthanol, N-éthyl N-octadécylamino-2 éthanol, N-éthyl N-(éthyl-2 hexyl) amino-2 éthanol, pipéridino-2 éthanol, (pyrrolidiny1-1)-2 éthanol, diéthylamino-3 propanol-1, diéthylamino-2 propanol-1, diméthylamino-1 propanol-2, diéthylamino-4 butanol-1, diisobutylamino-4 butanol-1, diméthylamino-1
15 butanol-2, diéthylamino-4 butanol-2. Ces esters peuvent être préparés par exemple suivant la méthode décrite dans le brevet U.S. 2 138 763.

Comme exemples de monomères de formule (III),
20 on peut citer plus particulièrement la N-vinyl pyrrolidone-2, la N-vinyl méthyl-3 pyrrolidone-2, la N-vinyl méthyl-4 pyrrolidone-2, la N-vinyl méthyl-5 pyrrolidone-2 et la N-vinyl diméthyl-3,3 pyrrolidone-2, la N-vinyl pyrrolidone-2 étant préférée.

25

Comme autres monomères (d) pouvant également être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer :

30 - les hydrocarbures oléfiniques inférieurs, halogénés ou non, tels que l'éthylène, le propylène, l'isobutène, le chloro-3 isobutène-1, le butadiène, l'isoprène, les chloro- et dichloro-butadiènes, les fluoro- et difluoro-butadiènes, le diméthyl-2,5 hexadiène-1,5, le diisobutylène ;

35

- Les halogénures de vinyle, d'allyle ou de vinylidène tels que le chlorure de vinyle ou de vinylidène, le fluorure de

vinyle ou de vinylidène, le bromure d'allyle, le chlorure de méthallyle ;

- Le styrène et ses dérivés, tels que le vinyl-toluène, l' α -méthyl-styrène, l' α -cyanométhyl-styrène, le divinyl-
5 benzène, le N-vinyl carbazole ;

- Les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, les esters vinyliques des acides connus sur le marché sous le nom de "Versatic acids", l'isobutyrate de vinyle, le sénéciolate de vinyle, le succinate de vinyle,
10 l'isodécanoate de vinyle, le stéarate de vinyle, le carbonate de divinyle ;

- Les esters d'allyle comme l'acétate d'allyle et l'heptanoate d'allyle ;

- Les éthers alkyl-vinyliques ou alkyl-allyliques, halogénés ou non, tels que le cétyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'isobutyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le
15 chloro-2 vinyl éther, le tétra allyloxy éthane ;

- Les vinyl alkyl cétones comme la vinyl méthyl cétone ;

- Les acides insaturés, tels que les acides acrylique, méthacrylique, α -chloro-acrylique, crotonique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique et sénéciolique, leurs anhydrides et leurs esters comme les acrylates et méthacrylates de vinyle, d'allyle, de méthyle, de butyle, d'isobutyle, d'hexyle, d'heptyle, d'éthyl-2 hexyle, de cyclohexyle,
25 de lauryle, de stéaryle ou de cellosolve, le maléate de diméthyle, le crotonate d'éthyle, le maléate acide de méthyle, l'itaconate acide de butyle, les diacrylates et diméthacrylates de glycol ou de polyalkylène glycol, comme le diméthacrylate d'éthylène glycol ou de triéthylène glycol, les
30 acrylates et méthacrylates de dichloro-phosphato alkyle comme le méthacrylate de dichloro-phosphato éthyle, ainsi

que le phosphate acide de bis (méthacryloyloxy éthyle) ;

- L'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le chloro-2 acrylonitrile, l'acrylate de cyano-2 éthyle, le méthylène glutaronitrile, le cyanure de vinylidène, les cyano acrylates
- 5 d'alkyle comme le cyano acrylate d'isopropyle, la trisacryloyl hexahydro-s-triazine, le vinyl trichlorosilane, le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane.

Peuvent également être utilisés comme monomères (d), des composés possédant au moins une liaison éthylénique et

10 au moins un groupe réactif, c'est-à-dire un groupe capable de réagir avec un autre monomère, un autre composé, ou le substrat lui-même pour établir une réticulation. Ces groupes réactifs sont bien connus et peuvent être des groupes po-

15 NH_2 , NH-alkyl , COOMe (Me = métal alcalin ou alcalino-terreux), SO_3H , $\text{-CH}(\text{O})\text{-CH}_2$, CHO , >C-Cl , >C-Br , $\text{-SO}_2\text{-CH=CH}_2$,

-NH-CO-CH=CH_2 . Comme monomère de ce type on peut citer les acrylates et méthacrylates hydroxyalkyliques comme le

20 monoacrylate d'éthylène glycol, le monométhacrylate de propylène glycol, les acrylates et méthacrylates de polyalkylène glycols, l'alcool allylique, l'allyl glycolate, l'isobutènediol, l'allyloxy éthanol, l'o-allyl phénol, le divinyl carbinol, le glycérol α -allyléther, l'acrylamide, la méthacrylamide,

25 crylamide, les maléamide et maléïmide, la N-(cyanoéthyl)-acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la diacétone acrylamide, les N-(hydroxy-méthyl) acrylamide et méthacrylamide, les N-(alcoxyméthyl) acrylamides et méthacrylamides, le glyoxal bis-acrylamide, l'acrylate ou méthacrylate de sodium,

30 les acides vinyl-sulfonique et styrène-p-sulfonique et leurs sels alcalins, l'amino-3 crotononitrile, la monoallyl amine, les vinyl-pyridines, l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyl éther, l'acroléine.

Les produits selon l'invention sont préparés de façon connue en soi par copolymérisation des monomères en solution dans un solvant ou dans un mélange de solvants tels que, par exemple, l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la γ -butyrolactone, la méthyl cyclohexanone, la N-méthyl pyrrolidone-2, le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, le butanol, l'éthylène glycol, le diacétone alcool, le phénylméthylcarbinol, l'isophorone, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de glycol, l'éthylène ou polyéthylène glycol monométhyl ou monoalkyléther, le formamide, le diméthylformamide, l'acétonitrile, le toluène, le trifluorotoluène, le trichlorotrifluoroéthane. Préférentiellement on utilise des solvants miscibles à l'eau comme l'acétone et l'alcool isopropylique.

On opère en présence de catalyseurs de polymérisation appropriés comme, par exemple, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de succinyle, l'azo-2,2' bis-isobutyronitrile, l'azo-2,2' bis-(diméthyl-2,4 méthoxy-4 valéronitrile), l'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque), l'azodicarbonamide, le perpivalate de tert-butyle. La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre peut varier entre 0,01 et 5 %, de préférence de 0,1 à 1,5 %, par rapport au poids total des monomères engagés.

On peut également opérer en utilisant une source de rayonnement U.V. en présence de photo-initiateurs tels que la benzophénone, la méthyl-2 anthraquinone ou la chloro-2 thioxanthone.

La température de réaction peut varier dans de larges limites, c'est-à-dire entre la température ambiante et le point d'ébullition du mélange de réaction. Préférentiellement on opère entre 50 et 90°C.

Si on désire régler le poids moléculaire des copolymères, il est possible d'utiliser des agents de transfert

de chaîne tels que les alkylmercaptans, comme le tertio-dodécylmercaptan, le n.dodécylmercaptan, le n.octylmercaptan, le tétrachlorure de carbone, le triphénylméthane. Les quantités à mettre en oeuvre qui sont fonction des valeurs que l'on veut obtenir pour le poids moléculaire, peuvent varier de 0,01 % à 3 % par rapport au poids total des monomères et préférentiellement entre 0,05 % et 0,5 %.

La salification éventuelle du copolymère peut se faire à l'aide d'acides minéraux ou organiques forts ou moyennement forts, c'est-à-dire d'acides dont la constante de dissociation ou la première constante de dissociation est supérieure à 10^{-5} . On peut citer, par exemple, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique. Préférentiellement on utilise l'acide acétique.

Au lieu de convertir le copolymère en sel, on peut le quaterniser à l'aide d'un agent quaternisant approprié tel que, par exemple, l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle, le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, le chlorure de benzyle, le phosphate de triméthyle, le p-toluènesulfonate de méthyle.

La solution du copolymère obtenu peut éventuellement être diluée avec le solvant de polymérisation ou avec un autre solvant ou avec un mélange d'un solvant et d'eau. Si on le désire, on peut également isoler le copolymère par élimination du ou des solvants.

Comme substrats susceptibles d'être rendus oléophobes et hydrophobes avec les produits selon l'invention, on peut citer principalement les papiers, les cartons et les matériaux assimilés. On peut citer également d'autres matériaux très divers tels que par exemple les articles tissés ou non tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée,

de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide, polyester, polyoléfine, polyuréthane ou polyacrylonitrile, le cuir, les matières plastiques, le verre,
5 le bois, les métaux, la porcelaine, la maçonnerie, les surfaces peintes.

Dans le cas des papiers et cartons, les solutions des copolymères selon l'invention sont appliquées principalement en milieu aqueux, mais aussi éventuellement en milieu
10 solvant ou dans un mélange d'eau et de solvants, suivant des techniques connues, par exemple, par enduction, imprégnation, immersion, pulvérisation, brossage, foulardage, couchage.

Sur papier et en solution aqueuse, les produits selon l'invention peuvent être appliqués soit superficiellement sur le support déjà terminé, soit dans la masse, c'est-
15 à-dire dans la pâte à papier ou dans la pulpe.

Les supports ainsi traités présentent de bonnes propriétés oléophobes et hydrophobes après un simple séchage à température ambiante ou à température plus élevée, suivi
20 éventuellement d'un traitement thermique pouvant aller suivant la nature du support jusque 250°C.

Pour obtenir une bonne fixation des copolymères selon l'invention sur les substrats sur lesquels ils sont appliqués et pour conférer en plus un effet particulier, il
25 est parfois avantageux de les associer avec certains adjuvants, polymères, produits thermo-condensables et catalyseurs susceptibles de favoriser leur réticulation avec le support. Comme tels, on peut citer les condensats ou précondensats d'urée ou de mélamine formol, la méthylol dihydroxyéthylène
30 urée et ses dérivés, les urones, les méthylol-éthylène-urées, les méthylol-propylène-urées, les méthylol-triazones, les condensats de dicyandiamide-formol, les méthylol-carbamates, les méthylol-acrylamides ou méthacrylamides, leurs polymères

ou copolymères, la divinyl sulfone, les polyamides, les dérivés époxy comme le diglycidyl glycérol, les halogénures d'époxypropyl trialkyl (aryl) ammonium comme le chlorure d'(époxy-2,3 propyl) triméthylammonium, le N-méthyl N-(époxy-2,3 propyl) morpholinium chlorure, certains dérivés halogénés comme le chloro-époxy-propane et le dichloro-propanol, ou des composés polaires comme le sel disodique de la trisulfato-oxyéthyl-sulfonium-bétaïne et le sel de pyridinium de l'éther chlorométhylque de l'éthylène glycol.

10 Pour évaluer les performances des substrats traités selon l'invention, la demanderesse a utilisé les tests suivants :

- Test d'ingraissabilité ou "Kit value" -

15 Ce test décrit dans Tappi, vol. 50, n° 10, pages 152 A et 153 A, norme RC 338 et UM 511, permet de mesurer l'ingraissabilité des substrats par des mélanges d'huile de ricin, de toluène et d'heptane. Ceux-ci contiennent des quantités variables de ces trois produits :

| 20 | Nombre Kit (Kit value) | Volume d'huile de ricin | Volume de toluène | Volume d'heptane |
|----|---------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| | 1 | 200 | 0 | 0 |
| | 2 | 180 | 10 | 10 |
| | 3 | 160 | 20 | 20 |
| | 4 | 140 | 30 | 30 |
| 25 | 5 | 120 | 40 | 40 |
| | 6 | 100 | 50 | 50 |
| | 7 | 80 | 60 | 60 |
| | 8 | 60 | 70 | 70 |
| | 9 | 40 | 80 | 80 |
| 30 | 10 | 20 | 90 | 90 |
| | 11 | 0 | 100 | 100 |
| | 12 | 0 | 90 | 110 |

Le test consiste à déposer doucement sur le papier traité des gouttes de ces mélanges. On laisse les gouttes sur le papier durant 15 secondes, puis on observe soigneusement l'aspect des papiers ou cartons et on note le mouillage ou la pénétration mis en évidence par un brunissement de la surface. Le nombre correspondant au mélange contenant le pourcentage le plus élevé d'heptane, qui ne pénètre pas ou ne mouille pas le papier, est la "kit value" du papier et est considéré comme étant le taux d'oléophobie du papier traité.

10 Plus la "kit value" est élevée, meilleure est l'oléophobie du papier.

- Test à l'essence de térébenthine -

Ce test est décrit dans Tappi, norme T 454, ts 66 (1966).

15 Sur le papier à tester, lui-même placé sur un bristol blanc, on dépose 5 g de sable de Fontainebleau lavé aux acides, puis on verse sur le sable 1,1 ml d'essence de térébenthine anhydre et colorée par 0,5 g par litre de Rouge Organol B S. Quand l'essence est finie de verser, on déclen-

20 che un chronomètre et déplace le papier toutes les 30 secondes sur le bristol. On note le temps écoulé au moment où le bristol se tache. Au-delà de 30 minutes, on peut admettre que le test n'est plus significatif et que le substrat testé présente d'excellentes performances.

25 L'essai est effectué sur 7 échantillons du même papier. On note les valeurs trouvées de la plus petite à la plus grande et on considère que la quatrième valeur est la valeur moyenne.

- Test mesurant l'effet "barrière aux solvants" -

30 Dans de l'essence de térébenthine anhydre et colorée par 0,5 g/litre de Rouge Organol B S, on immerge de 1 cm

- 14 -

dans le sens de la longueur une éprouvette rectangulaire (10 cm x 1 cm) du substrat à tester. Cette immersion se fait dans une cuve cylindrique fermée de 500 ml pendant une durée de 24 heures. On mesure ensuite en mm² la surface de la tache formée par la montée du liquide coloré sur la portion non immergée du substrat testé.

- Test mesurant l'effet "barrière à l'eau" -

Dans de l'eau colorée par 0,5 g/litre de RHODAMINE B on immerge de 3 cm dans le sens de la longueur une éprouvette rectangulaire (10 cm x 1 cm) du substrat à tester. Cette immersion se fait dans une cuve cylindrique fermée de 500 ml pendant une durée de 24 heures. On mesure ensuite en mm² la surface de la tache formée par la montée du liquide coloré sur la portion non immergée du substrat testé.

15 - Test de COBB -

Le test de COBB et LOWE (Tappi Standard T 441) codifié par le Comité des Essais du Laboratoire Central de l'Industrie Papetière Suédoise (Projet P.C.A 13-59) consiste à mesurer le poids (en g) d'eau absorbée pendant une minute par un mètre carré de papier supportant une hauteur d'eau d'un centimètre.

- Test d'oléophobie -

Sur certains supports, l'oléophobie a été mesurée suivant la méthode décrite dans "AATCC Technical Manual", Test Method 118 - 1972, qui évalue la non mouillabilité du substrat par une série de liquides huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles (Textil Research Journal, Mai 1969, page 451).

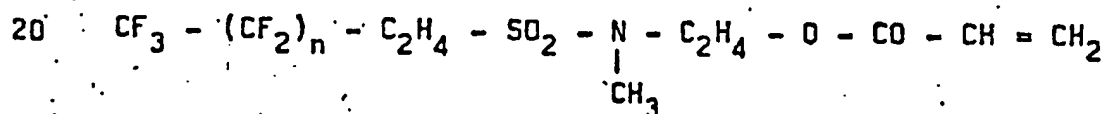
- Test d'hydrophobie -

Sur certains supports, l'hydrophobie a été mesurée suivant la méthode décrite dans "AATCC Technical Manual", Test Method 22 - 1971.

5 Les exemples suivants dans lesquels les parties et les pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire, illustrent l'invention sans la limiter. Dans les exemples d'application, un taux d'enlèvement ou d'exprimage de x % indique le poids de bain (x parties) retenu par 100 parties
10 de substrat.

EXEMPLE 1.

Dans un réacteur d'une capacité de 1 000 parties en volume, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de
15 chauffage, on charge 20,4 parties d'acétone, 45 parties d'alcool isopropylique, 8 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 16 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'azo-2,2' bis-isobutyronitrile et 81,6 parties d'un mélange des monomères polyfluorés de formule :



où n est égal à 3, 5, 7, 9, 11, 13 et 15 dans les rapports en poids moyens et respectifs de 1:50:31:10:3:1:1. On chauffe à 75°C pendant 15 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute
25 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 8 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant 2 heures à 75°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante.

On obtient ainsi 563 parties d'une solution (S₁) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient
30 18,8 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de

6,6 %.

EXEMPLE 2.

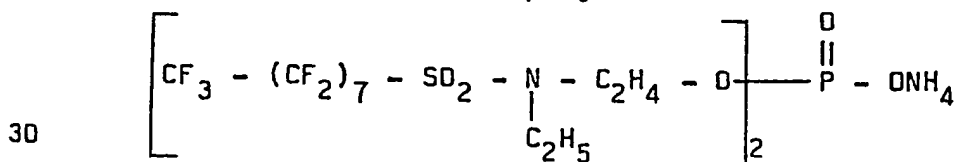
2a/ Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 19,2 parties d'acétone, 45 parties d'alcool iso-
 5 propylique, 8 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 21 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'azo-2,2' bis-isobutyronitrile et 76,8 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 75°C pendant 15
 10 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 8 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant 2 heures à 75°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 585 parties d'une solution (S₂) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 18,2 % de matières non vo-
 15 latiles et son taux de fluor est de 6 %.

2b/ Ce copolymère et celui obtenu à l'exemple 1 sont testés à taux de fluor égal, comparativement aux produits suivants :

(A) Copolymère à base de 85 % du mélange de monomères
 20 polyfluorés tel que défini à l'exemple 1 et 15 % de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, salifié et N-oxydé, préparé suivant l'exemple 1 du brevet U.S. 4 147 851.

(B) Copolymère à base de 70 % du mélange de monomères
 25 polyfluorés tel que défini à l'exemple 1 et 30 % de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, salifié et N-oxydé, préparé suivant l'exemple 2 du brevet U.S. 4 147 851.

(C) Phosphate d'alcool polyfluoré de formule :



décrit à l'exemple 5 du brevet français 1 317 427.

On applique ces produits sur un papier non collé dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Composition fibreuse :

- 5 60 % de pâte KRAFT blanchie à base de feuillus
 40 % de pâte KRAFT blanchie à base de résineux

- Raffinage à l'hydrafineur 00 jusqu'à 35° SR

- Adjuvants introduits :

- . talc : 15 %
10 . agent de rétention (RETAMINOL E de la Société
 BAYER) : 3 %

- Poids du papier : 70 à 71 g/m²

- Humidité du papier : 4 à 5 %.

15 A cet effet on prépare cinq bains pour size-press,
 contenant chacun 0,7 g de fluor par litre et ayant la composition suivante (en g/litre) :

| Constituants du bain (g/l) | | N° 1 | N° 2 | N° 3 | N° 4 | N° 5 |
|-------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 20 | . Solution S ₁ de l'exemple 1 | 10,6 | | | | |
| | . Solution S ₂ de l'exemple 2 | | 11,6 | | | |
| | . Solution du copolymère A à 16,6 % de matières non volatiles et à 6,5 % de fluor | | | 10,8 | | |
| 25 | . Solution du copolymère B à 15,3 % de matières non volatiles et à 4,9 % de fluor | | | | 14,4 | |
| 30 | . Solution du composé C à 35,7 % de matières non volatiles et 18,8 % de fluor | | | | | 3,8 |
| | . Eau | 989,4 | 988,4 | 989,2 | 985,6 | 996,2 |
| | Total | 1 000 | 1 000 | 1 000 | 1 000 | 1 000 |

Cinq feuilles de papier non collé sont traitées en Size-press respectivement dans ces cinq bains avec un taux

d'enlèvement de 85 %. Après séchage de 90 secondes à 110°C, on obtient des papiers présentant un caractère anti-graisse, un effet "barrière à l'eau" et un effet "barrière aux solvants" plus ou moins forts. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant, comparativement à celles d'un papier non traité.

| Caractéristiques | Papier traité avec le bain | | | | | Papier non traité |
|---|----------------------------|---------------------|---------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | N° 1 | N° 2 | N° 3 | N° 4 | N° 5 | |
| 10 Oléophobie (Kit-value) | 10 | 9 | 9 | 5 | 9 | 0 |
| Test à l'essence de térébenthine (en minutes ou en secondes) | supérieur à 30 min. | supérieur à 30 min. | 10 min. | inférieur à 30 s. | supérieur à 30 min. | inférieur à 30 s. |
| 15 Effet "barrière à l'eau", surface de la tache (en mm ²) | 36 | 50 | 207 | 477 | supérieur à 700 | supérieur à 700 |
| 20 Effet "barrière aux solvants", surface de la tache (en mm ²) | 0 | 30 | 140 | 780 | 155 | supérieur à 900 |

L'examen des résultats de ce tableau montre que les papiers traités avec les copolymères selon l'invention (bains Nos. 1 et 2) possèdent non seulement un excellent caractère anti-graisse, mais présentent aussi des effets "barrière à l'eau" et "barrière aux solvants" remarquables.

2c/ On prépare cinq bains pour size-press, contenant chacun 1 g de fluor par litre et ayant la composition suivante (en g/litre) :

| Constituants du bain (g/l) | | N° 6 | N° 7 | N° 8 | N° 9 | N° 10 |
|-------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 10 | . Solution S ₁ de l'exemple 1 | 15,1 | 16,6 | 15,4 | 20,4 | 5,3 |
| | . Solution S ₂ de l'exemple 2 | | | | | |
| | . Solution du copolymère A à 16,6 % de matières non volatiles et à 6,5 % de fluor | | | | | |
| | . Solution du copolymère B à 15,3 % de matières non volatiles et à 4,9 % de fluor | | | | | |
| | . Solution du composé C à 35,7 % de matières non volatiles et à 18,8 % de fluor | | | | | |
| 15 | . Eau | 984,9 | 983,4 | 984,6 | 979,6 | 994,7 |
| | | 1 000 | 1 000 | 1 000 | 1 000 | 1 000 |

Cinq feuilles de papier AFNOR VII non collé pesant 77 g/m² sont traitées en size-press respectivement avec ces cinq bains avec un taux d'enlèvement de 95 %. Après séchage pendant 90 secondes à 110°C, les papiers ainsi traités et un papier non traité sont soumis au test COBB.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

| 25 | | Papier traité avec le bain | | | | | Papier non traité |
|----|-------------|----------------------------|------|------|------|-------|-------------------|
| | | N° 6 | N° 7 | N° 8 | N° 9 | N° 10 | |
| | Valeur COBB | 20 | 20 | 30 | 30 | 160 | 160 |

L'examen du tableau montre que les papiers traités avec les copolymères selon l'invention (bains Nos. 6 et 7) possèdent un excellent degré de collage.

EXEMPLE 3.

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 25 parties d'acétone, 45 parties d'alcool isopropylique, 12 parties de méthacrylate de diméthylamino-
 5 éthyle, 3 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,4 partie d'azo-
 2,2' bis-isobutyronitrile et 100 parties du même mélange de
 monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 75°C
 pendant 17 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 165
 10 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 8 par-
 ties d'acide acétique. On maintient encore pendant 2 heures
 à 75°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On
 obtient ainsi 589 parties d'une solution (S₃) d'un copoly-
 mère selon l'invention. Cette solution contient 19,1 % de
 matières non volatiles et son taux de fluor est de 7,8 %.

15 Appliqué sur le même papier et dans les mêmes con-
 ditions et proportions qu'à l'exemple 2b (soit 9 g de solu-
 tion S₃ par litre de bain), ce copolymère confère au papier
 les caractéristiques suivantes :

| | | |
|----|--|---------------------------|
| | - Oléophobie (kit-value) | 9 |
| 20 | - Test à l'essence de térébenthine | supérieur à 30 minutes |
| | - Effet "barrière à l'eau" | |
| | Surface de la tache | 40 mm ² |
| | - Effet "barrière aux solvants" | |
| 25 | Surface de la tache | 10 mm ² |

EXEMPLE 4.

Dans un appareillage identique à celui de l'exem-
 ple 1, on charge 20,5 parties d'acétone, 45 parties d'alcool
 isopropylique, 13 parties de méthacrylate de diméthylamino-
 30 éthyle, 5 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'acide
 azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 82 parties du même
 mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe

- à 75°C pendant 4 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 10 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant 2 heures à 75°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante.
- 5 On obtient ainsi 580 parties d'une solution (S_4) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 17,2 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 6,5 %.

- Appliqué sur le même papier et dans les mêmes conditions et proportions qu'à l'exemple 2b (soit 10,8 g de solution S_4 par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :
- 10

- Oléophobie (kit-value) 9
- Test à l'essence de térébenthine ... supérieur à
30 minutes

15 EXEMPLE 5.

- Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 21,4 parties d'acétone, 46 parties d'alcool isopropylique, 10 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 10 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'azo-
- 20 2,2' bis-isobutyronitrile et 85,6 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 70°C pendant 22 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 10 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant une heure
- 25 à 70°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 530 parties d'une solution (S_5) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 19,1 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 7,1 %.

- En mélangeant 0,42 g de la solution S_5 , 4 g d'une
- 30 pâte "bisulfite blanchie" sèche et 156 g d'eau, on prépare une pâte aqueuse contenant 0,03 g de fluor. Cette pâte est ensuite diluée avec 4 litres d'eau dans le bol d'une machine

"Rapid-Kotten". On agite pendant 30 secondes, puis on filtre sous vide. La formette de papier ainsi obtenue est séchée sous vide pendant 10 minutes à 90°C sur les plaques de la machine "Rapid-Kotten". On obtient finalement une feuille de
 5 papier traitée dans la masse dont les caractéristiques figurent dans le tableau suivant, comparativement à celles d'une feuille témoin non traitée.

| | | Formette traitée | Formette témoin |
|----|--|------------------------------|-------------------------------|
| 10 | Oléophobie (kit-value) | 10 | 0 |
| | Test à l'essence de térébenthine | supérieur à 30 minutes | inférieur à 30 secondes |
| 15 | Effet "barrière à l'eau" Surface de la tache (en mm ²) | 65 | supérieur à 700 |
| | Effet "barrière aux solvants" Surface de la tache (en mm ²) | 0 | supérieur à 900 |
| | Valeur COBB | 29 | 168 |

EXEMPLE 6.

20 On prépare un bain de foulardage composé de 40 parties de la solution S₁ selon l'exemple 1, 40 parties d'une solution aqueuse à 65 % d'un précondensat d'éther triméthyl-
 lique d'hexaméthylolmélatamine, 4 parties d'acide lactique et
 25 un tissu de fibres acryliques (DRALON), un tissu de fibres polyester (TERGAL) et un tissu mixte de polyester-coton
 66/33, sont foulardés dans ce bain avec des taux d'exprimage

respectifs de 112 %, 87 % et 70 %. Les tissus sont ensuite traités pendant 3 minutes à 165°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les caractéristiques des tissus ainsi traités (T) sont indiquées dans le tableau suivant, comparativement à celles des tissus témoins non traités (NT).

| Caractéristiques | tissu de DRALON | | tissu de TERGAL | | tissu de polyester/coton | |
|---|-----------------|----|-----------------|----|--------------------------|----|
| | T | NT | T | NT | T | NT |
| Hydrophobie (Spray test) Norme AATCC 22 - 1971 | 100 | 0 | 90 | 50 | 70 | 0 |
| Oléophobie Norme AATCC 118 - 1972 | 6 | 0 | 5 | 0 | 5 | 0 |

L'examen des résultats du tableau ci-dessus montre que les tissus apprêtés avec les copolymères selon l'invention possèdent un caractère anti-tache, c'est-à-dire sont susceptibles de résister aux taches maigres et grasses.

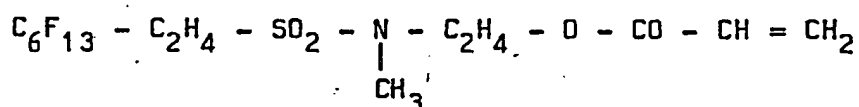
EXEMPLE 7.

Sur deux cuirs différents, on applique à la brosse 100 g/m² de la solution S₂ selon l'exemple 2a et on laisse sécher pendant 24 heures à température ambiante. On obtient des cuirs présentant de remarquables propriétés oléophobes et hydrophobes comme le montrent les caractéristiques indiquées dans le tableau suivant.

| Caractéristiques | BASANE (tannage végétal) | | Chèvre blanche (tannage au chrome) | |
|---|-----------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| | traité | non traité | traité | non traité |
| 5 Hydrophobie (Spray test) Norme AATCC 22 - 1971 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| Oléophobie Norme AATCC 118 - 1972 | 8 | 0 | 8 | 0 |

EXEMPLE 8.

10 Dans un appareillage identique à celui de l'exem-
 ple 1, on charge 21,4 parties d'acétone, 90 parties d'alcool
 isopropylique, 8 parties de méthacrylate de diméthylamino-
 éthyle, 12 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'acide
 15 azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 85,6 parties du mono-
 mère polyfluoré de formule :



On chauffe à 70°C pendant 10 heures sous atmosphère
 d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 205 parties d'alcool
 20 isopropylique et 5 parties d'acide acétique. On maintient
 encore pendant deux heures à 70°C, puis on refroidit jusqu'à
 température ambiante. On obtient ainsi 580 parties d'une
 solution (S₆) d'un copolymère selon l'invention. Cette solu-
 tion contient 17,6 % de matières non volatiles et son taux
 25 de fluor est de 6,5 %.

Appliqué sur le même papier et dans les mêmes condi-
 tions et proportions qu'à l'exemple 2b (soit 10,8 g de solu-

tion S_6 par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :

- Oléophobie (kit-value) 9
- Test à l'essence de térébenthine supérieur à 30 minutes

5

EXEMPLE 9.

A l'aide d'un pinceau, on enduit une planche de bois de chêne avec 100 g/m^2 de la solution S_5 décrite à l'exemple 5 et on laisse sécher pendant 24 heures à température ambiante.

10

L'effet hydrophobe du support ainsi traité est mesuré en déposant à la surface du bois quelques gouttes de chacune des 7 solutions suivantes :

| 15 | Cotation de l'effet hydrophobe | Composition des solutions-test (en %) |
|----|--------------------------------|---------------------------------------|
| 20 | 7 | 100 propanol-2 |
| | 6 | 50/50 propanol-2/eau |
| | 5 | 30/70 propanol-2/eau |
| | 4 | 20/80 propanol-2/eau |
| | 3 | 10/90 propanol-2/eau |
| | 2 | 5/95 propanol-2/eau |
| | 1 | 2/98 propanol-2/eau |

La cotation correspond au numéro de la solution la plus riche en alcool isopropylique qui ne mouille pas le support. Ce mouillage est mis en évidence par une pénétration totale du liquide ou par un brunissement de la surface en contact avec le liquide.

25

L'effet oléophobe est mesuré en utilisant les solutions de la norme AATCC 118 - 1972. On dépose à la surface du bois quelques gouttes de chacune des solutions. La cotation correspond au numéro de la solution de tension superficielle la plus basse, qui ne pénètre pas dans le support ou pour laquelle on n'observe aucun brunissement de la surface en contact avec le liquide.

Comparativement à un bois non traité, les caractéristiques sont les suivantes :

10

| | Bois traité | Bois non traité |
|-------------|-------------|-----------------|
| Hydrophobie | 6 | 0 |
| Oléophobie | 6 | 0 |

EXEMPLE 10.

15 Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 14,2 parties d'acétone, 45 parties d'alcool isopropylique, 3 parties de méthacrylate de diméthylamino-éthyle, 40 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 56,8 parties du même

20 mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère d'azote, puis on ajoute 160 parties d'eau, 160 parties d'alcool isopropylique et 2 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant

25 une heure à 80°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 460 parties d'une solution (S₇) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 21,2 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 5,5 %.

Appliqué sur le même papier et dans les mêmes con-

ditions qu'à l'exemple 2b, mais à raison de 0,8 g de fluor par litre de bain (soit 14,5 g de solution S₇ par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :

- 5 - Oléophobie (kit-value) 9
 - Test à l'essence de térébenthine supérieur à
 30 minutes

EXEMPLE 11.

Dans un appareillage identique à celui de l'exem-
 10 ple 1, on charge 45 parties d'alcool isopropylique, 4 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 6 parties de N-vinylpyrrolidone, 0,4 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 penta-
 noïque) et 40 parties du monomère polyfluoré de formule :



15 On chauffe à 70°C pendant 24 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 80 parties d'eau, 100 parties d'alcool isopropylique et 2 parties d'acide acétique. On maintient encore une heure à 80°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 275 parties d'une solution
 20 (S₈) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 17,8 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 8,8 %.

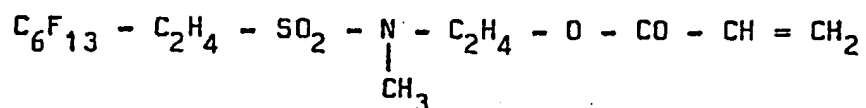
Dans un bain de foulardage composé de 10 parties de la solution (S₈) et 990 parties d'eau, on foularde un non-
 25 tissé (voie sèche) de polyester pesant 200 g/m² avec un taux d'exprimage de 250 %, puis on sèche pendant 3 minutes à 165°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les caractéristiques du non-tissé ainsi traité sont indiquées dans le tableau suivant, comparativement à un non-
 30 tissé témoin non traité.

| | | Non-tissé Polyester | |
|----|--|---------------------|------------|
| | | traité | non traité |
| | Hydrophobie mesurée comme indiqué à l'exemple 9 | 5 | 2 |
| 5 | Oléophobie Norme AATCC 118 - 1972 | 6 | 0 |
| | Effet "barrière à l'eau" (Surface de la tache en mm ²) | 0 | 70 |
| 10 | Effet "barrière aux solvants" (Surface de la tache en mm ²) | 20 | 250 |

EXEMPLE 12.

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 21,3 parties d'acétone, 45 parties d'alcool isopropylique, 14 parties de méthacrylate de diméthylamino-éthyle, 1 partie de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 85 parties du monomère polyfluoré de formule :



On chauffe à 70°C pendant 6 heures sous atmosphère d'azote puis ajoute 160 parties d'eau, 160 parties d'alcool isopropylique et 8 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant une heure à 70°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 490 parties d'une solution (S₉) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 20 % de matières non volatiles et son taux de

fluor est de 7,8 %.

Dans un bain de foulardage composé de 10 parties de solution S₉ et 990 parties d'eau, on foularde un non-tissé cellulosique (voie humide) pesant 46 g/m², avec un taux d'exprimage de 150 %, puis on sèche pendant 3 minutes à 165°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les caractéristiques du non-tissé ainsi traité sont indiquées dans le tableau suivant, comparativement à un non-tissé témoin non traité.

| 10 | | Non-tissé cellulosique | |
|----|---|------------------------|-------------------------|
| | | traité | non traité |
| | Oléophobie (kit-value) | 9 | 0 |
| 15 | Test à l'essence de térébenthine | supérieur à 30 minutes | inférieur à 30 secondes |
| | Effet "barrière à l'eau" (surface de la tache en mm ²) | 10 | supérieur à 700 |
| 20 | Effet "barrière aux solvants" (surface de la tache en mm ²) | 0 | supérieur à 900 |

EXEMPLE 13.

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 20,4 parties d'acétone, 45 parties d'alcool isopropylique, 6 parties de méthacrylate de diméthylamino-éthyle, 16 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 2 parties de monométhacrylate d'éthylène glycol, 0,8 partie d'acide azo-

- 30 -

4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 81,6 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 6 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant 2 heures à 80°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 583 parties d'une solution (S₁₀) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 18,1 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 6,4 %.

10

Appliqué sur le même papier et dans les mêmes conditions et proportions qu'à l'exemple 2b (soit 11 g de solution S₁₀ par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :

- 15 - oléophobie (kit value) 9
 - Test à l'essence de térébenthine supérieur à 30 minutes.

EXEMPLE 14

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 18,4 parties d'acétone, 50 parties d'alcool isopropylique, 8 parties de méthacrylate de tert-butylaminoéthyle, 16 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 0,8 partie d'acide azo-4,4'-bis-(cyano-4 pentanoïque) et 73,6 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 80°C pendant 6 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 4 parties d'acide acétique. On maintient encore pendant une heure à 80°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 560 parties d'une solution (S 11) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 17,3 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 6 %.

Appliqué sur le même papier et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2b (soit 11,6 g de solution S 11 par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :

- 31 -

- Oléophobie (kit-value) 9
- Test à l'essence de térébenthine supérieur
à 30 minutes

5 EXEMPLE 15

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 18,7 parties d'acétone, 50 parties d'alcool isopropylique, 12 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 10 parties de N-vinyl-pyrrolidone, 6 parties d'acétate de vinyle, 0,8 parties d'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et 74,7 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chauffe à 80°C pendant 6 heures sous atmosphère d'azote, puis ajoute 160 parties d'eau, 250 parties d'alcool isopropylique et 12 parties d'acide acétique. On maintient encore à 80°C pendant une heure, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi 572 parties d'une solution (S 12) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 17,6 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 5,9 %.

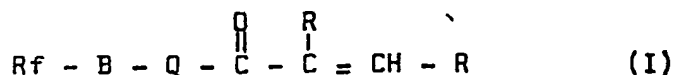
Appliqué sur le même papier et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2b (soit 11,8 g de solution S 12 par litre de bain), ce copolymère confère au papier les caractéristiques suivantes :

- 25 - Oléophobie (kit value) 9
- Test à l'essence de térébenthine supérieur
à 30 minutes.

R E V E N D I C A T I O N S

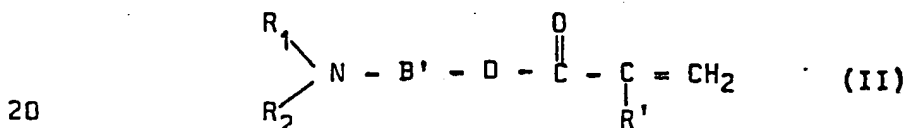
1. Copolymères fluorés, éventuellement salifiés ou quaternisés, caractérisés en ce qu'ils comprennent :

(a) 35 à 98 % en poids d'un ou plusieurs monomères polyfluorés
5 de formule générale :



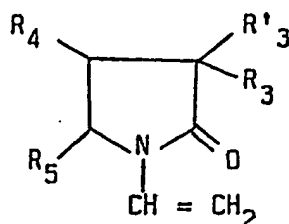
dans laquelle R_f représente un radical perfluoro-alkyle à chaîne droite ou ramifiés, contenant 2 à 20 atomes de carbone, Q re-
10 présente un atome d'oxygène ou de soufre, B représente un en-
chaînement bivalent lié à Q par un carbone et pouvant comporter
un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un
des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un
atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes
15 de carbone ;

(b) 1 à 15 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



dans laquelle B' représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, R_1 représente un radical alkyle contenant 1 à
25 18 atomes de carbone, hydroxyéthyle ou benzyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 18 atomes de carbone, hydroxyéthyle ou benzyle ou R_1 et R_2 ensemble avec l'atome d'azote forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1 ;

(c) 1 à 50 % en poids d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



(III)

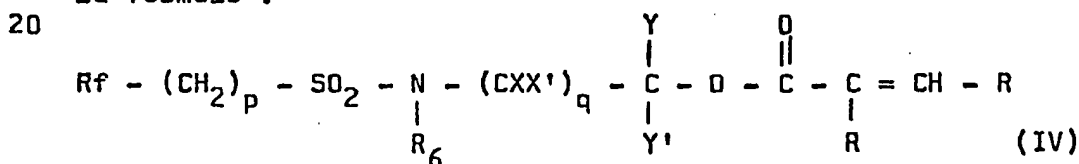
5 dans laquelle R_3 , R'_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ; et éventuellement

(d) jusqu'à 10 % en poids d'un monomère quelconque autre que les monomères de formules (I), (II) et (III).

10 2. Copolymères selon la revendication 1, comprenant 69 à 93 % en poids de monomère(s) polyfluoré(s) de formule (I), 5 à 11 % en poids de monomère(s) de formule (II), 2 à 20 % en poids de monomère(s) de formule (III), et 0 à 5 % en poids d'un autre monomère.

15 3. Copolymères selon la revendication 2, comprenant 7 à 10 % de monomère(s) de formule (II).

4. Copolymères selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels le ou les monomère(s) polyfluoré(s) répond(ent) à la formule :



dans laquelle R_f et R ont les mêmes significations que dans la revendication 1, p représente un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4, q représente un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2, R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle contenant 5 à 12 atomes de carbone, hydroxyalkyle contenant 2 à 4 atomes de

carbone ou aryle éventuellement substitué par un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, X, X', Y et Y' sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

- 5 5. Copolymères selon la revendication 4, obtenus à partir d'un mélange de monomères de formule (IV) présentant des radicaux Rf différents.
- 10 6. Copolymères selon l'une des revendications 1 à 5, dans lesquels le monomère de formule (II) est le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.
7. Copolymères selon l'une des revendications 1 à 6, dans lesquels le monomère de formule (III) est la N-vinylpyrrolidone-2.
- 15 8. L'application des copolymères selon l'une des revendications 1 à 7 à l'oléofugation et à l'hydrofugation de substrats divers, en particulier des papiers, cartons et articles similaires.
- 20 9. Les matériaux et articles traités au moyen d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 7.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0034527

Numéro de la demande

EP 81 40 0201

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.) |
|---------------------------------------|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | |
| A | US - A - 4 127 711 (LORE) * Revendications 1,2; colonne 4, lignes 10-12 * -- | 1,3-5, 8 | C 08 F 220/24 D 06 M 15/38// C 08 F 220/24 220/34 226/06) |
| | GB - A - 1 190 106 (GAF CORP.) * Revendications 1-4,7,8; page 2, lignes 104-112; page 3, lignes 26-30 * --- | 1,7 | |
| | US - A - 4 147 851 (REYNOLDS) * Revendications 1,3,6; colonne 4, lignes 24-26, 32-35 * ---- | 1,8 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.) C 08 F 226/06 226/10 220/24 |
| | Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications | | CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille, document correspondant |
| Lieu de la recherche La Haye | | Date d'achèvement de la recherche 24-04-1981 | Examineur BOLETTI |

OEB Form 1503.1 08.78